

57279-GB
#7 3/3

- EPODOC / EPO

PN - JP2001070426 A 20010321
PD - 2001-03-21
PR - JP20000137565 20000510; JP19990185492 19990630
OPD - 1999-06-30
TI - ACTIVE OXYGEN GENERATOR
IN - MORITA KENICHI
PA - MORITA KENICHI
IC - A61L9/015 ; A01N59/00 ; C01B13/02 ; B01D53/38
- WPI / DERWENT

TI - Active oxygen generating agents used in the gas phase
PR - JP19990185492 19990630
PN - JP2001070426 A 20010321 DW200148 A61L9/015 008pp
PA - (MORI-I) MORITA K
IC - A01N59/00 ; A01N61/00 ; A61L9/015 ; B01D53/38 ; C01B13/02
AB - JP2001070426 NOVELTY - An active oxygen generating agent contains a polyaniline and generates active oxygen by reacting oxygen and the polyaniline in the gas phase in which oxygen exists.

- DETAILED DESCRIPTION - An active oxygen generating agent contains a polyaniline and generates active oxygen by reacting oxygen and the polyaniline in the gas phase in which oxygen exists.

- An INDEPENDENT CLAIM is also included for an apparatus for generating active oxygen which uses the active oxygen generating agent.

- USE - The active oxygen generating agent is useful for disinfection and degradation of organic substances.

- ADVANTAGE - The active oxygen generating agent can be used without light and provides easy disinfection and deodorant treatment without special apparatuses.

- (Dwg.0/2)

OPD - 1999-06-30
AN - 2001-445132 [48]

- PAJ / JPO

PN - JP2001070426 A 20010321
PD - 2001-03-21
AP - JP20000137565 20000510
IN - MORITA KENICHI
PA - MORITA KENICHI
TI - ACTIVE OXYGEN GENERATOR
AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to easily generate active oxygen of an amount sufficient for sterilization or cracking, etc., of organic matter even in the absence of light in a gaseous phase by reacting oxygen and polyaniline into the gaseous phase where oxygen exists by using an active oxygen generator containing polyaniline, thereby generating the active oxygen.

- SOLUTION: A polyaniline-containing layer 1 is deposited on the surface of a cathode 2 and a diaphragm 3 is arranged between the cathode 2 and a cathode 4. This device is arranged in the gaseous phase where the oxygen exists and current is passed thereto by using an external power source, by which the active oxygen is continuously generated. An active oxygen generation function is restored by reducing the polyaniline after generating the active oxygen. Also, the active oxygen generation function is restored by decreasing the moisture adsorbed on the polyaniline after generating the active oxygen. This active oxygen generator is capable of generating the active oxygen without requiring the light in the gaseous phase where the oxygen exists.

SI - B01D53/38

I

-

A61L9/015. ;A01N59/00 ;A01N61/00 ;C01B13/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-70426

(P2001-70426A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 L 9/015

A 6 1 L 9/015

4 C 0 8 0

A 0 1 N 59/00

A 0 1 N 59/00

A 4 D 0 0 2

61/00

61/00

D 4 G 0 4 2

C 0 1 B 13/02

C 0 1 B 13/02

B 4 H 0 1 1

// B 0 1 D 53/38

B 0 1 D 53/38

1 1 6 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-137565 (P2000-137565)

(71) 出願人 595181818

森田 健一

(22) 出願日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5

(72) 発明者 森田 健一

神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5

(31) 優先権主張番号 特願平11-185492

(32) 優先日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

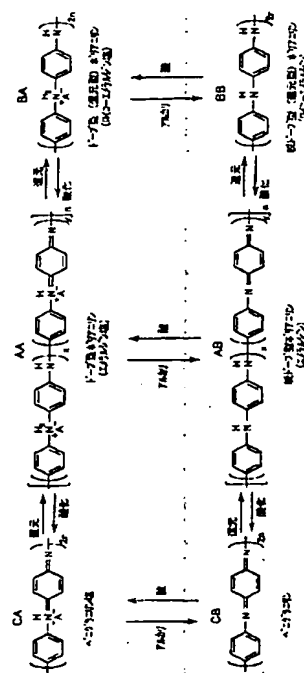
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性酸素発生剤

(57) 【要約】

【課題】 光を必要とせず、気相中において活性酸素を発生させる。

【解決手段】 酸素が存在する気相中において、ポリアニリンに吸着する水分量を増大させることにより活性酸素を発生させる。活性酸素を発生させた後、ポリアニリンに吸着する水分量を減少させれば、活性酸素発生機能が回復する。したがって、加熱冷却等によりポリアニリンに吸着する水分量を増減させれば、活性酸素を繰り返し発生させることが可能となる。前記吸着水分量の増減は、加熱器および冷却器を用いて強制的に行ってもよく、また周囲温度や湿度の自然な変化で行ってもよい。



【特許請求の範囲】

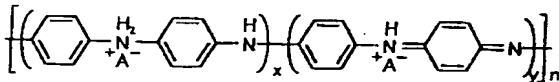
【請求項1】 ポリアニリンを含有する活性酸素発生剤であって、酸素が存在する気相中において、前記気相中の酸素とポリアニリンを反応させることにより、活性酸素を発生させることを特徴とする活性酸素発生剤。

【請求項2】 活性酸素を発生させた後、ポリアニリンを還元することにより活性酸素発生機能が回復する請求項1記載の活性酸素発生剤。

【請求項3】 活性酸素を発生させた後、ポリアニリンに吸着する水分量を減少させることにより活性酸素発生機能が回復する請求項1記載の活性酸素発生剤。

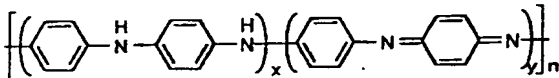
【請求項4】 ポリアニリンが、下記の化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)に示すポリアニリンからなる群から選択される少なくとも一つのポリアニリンである請求項1～3のいずれか一項に記載の活性酸素発生剤。

【化1】

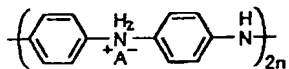


(上記式において、Aは負イオンである。)

【化2】

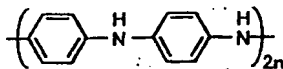


【化3】



(上記式において、Aは負イオンである。)

【化4】



【請求項5】 化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)において、nが2～1000の範囲である請求項4記載の活性酸素発生剤。

【請求項6】 ポリアニリンに加えまたはポリアニリンに代えてポリアニリン誘導体を含有し、前記ポリアニリン誘導体が、活性酸素発生機能を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の活性酸素発生剤。

【請求項7】 ポリアニリンに加えまたはポリアニリンに代えて、ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリアセンからなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含有し、前記化合物が、活性酸素発生機能を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の活性酸素発生剤。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一項に記載の活

性酸素発生剤を用いた活性酸素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気相中において活性酸素を発生させることができる活性酸素発生剤に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、特殊な装置等が必要でなく、また効果も高いことから、活性酸素を用いた殺菌方法や脱臭方法が注目されている。活性酸素の発生方法として、酸化チタン等の光触媒を用いる方法や、オゾンに紫外線を照射する方法等がある。しかしながら、これら従来の方法は、光を必要とするという根本的な問題があるため、その使用が限定される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、気相中において、光がなくても殺菌や有機物の分解等に充分量の活性酸素を簡単に発生させることができる活性酸素発生剤を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の活性酸素発生剤は、ポリアニリンを含有する活性酸素発生剤であって、酸素が存在する気相中において、前記気相中の酸素とポリアニリンを反応させることにより、活性酸素を発生させることを特徴とする。

【0005】本発明の活性酸素発生剤において、ポリアニリンに吸着する水分量を増大させることにより前記気相中の酸素を活性化して活性酸素を発生させることが好ましい。この場合、前記ポリアニリンは、水分を吸着するとき気相中の酸素に電子を供与して活性酸素を発生させ、酸化型構造が増加していると推察される。また、活性酸素を発生させた後、ポリアニリンを還元することにより活性酸素発生機能が回復することが好ましい。すなわち、ポリアニリンが酸素に電子を供与して活性酸素を発生させると酸化型構造が増加するが、ふたたび還元型構造を増加させれば、気相中の酸素に電子を供与する機能が回復するのである。したがって、本発明の活性酸素発生剤において、ポリアニリンの酸化と還元を繰り返すことにより、活性酸素を繰り返し発生させることが可能となる。

【0006】また、本発明の活性酸素発生剤において、活性酸素を発生させた後、ポリアニリンに吸着する水分量を減少させることにより活性酸素発生機能が回復することが好ましい。この構成を有することで、本発明の活性酸素発生剤は、ポリアニリンに吸着する水分量を増減させることにより、活性酸素を繰り返し発生させることが可能となる。すなわち、前記ポリアニリンは、吸着した水分を減少させるとふたたび還元型構造が増加すると推察される。

【0007】本発明において、活性酸素とは、通常の酸

素に比べて著しく活性が高く化学反応を起こしやすい酸素をいい、例えば、一重項酸素、スーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot O_2^-$)、ヒドロキシラジカル($\cdot OH$)、パーヒドロキシラジカル($\cdot OOH$)、過酸化水素(H_2O_2)などをいう。

【0008】本発明の活性酸素発生剤において、前記ポリアニリンは、前記の化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)に示すポリアニリンからなる群から選択される少なくとも一つのポリアニリンであることが好ましい。前記化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)において、 n は2~1000であることが好ましい。前記式(化1)および(化3)において、 A は、負イオンであるが、この負イオンとしては、例えば、プロトン酸もしくはルイス酸がある。また、前記化学式(化1)および(化2)において、 x と y は、 $x+y=1$ の関係を満たす。

【0009】本発明の活性酸素発生剤において、ポリアニリンに加えまたはポリアニリンに代えてポリアニリン誘導体を含むし、前記ポリアニリン誘導体が、ポリアニリンと同様の活性酸素発生機能を有することが好ましい。このようなポリアニリン誘導体としては、例えば、ポリアニリンの芳香環の一部の水素原子がアルキル基、アルコキシル基等の基で置換されたものがあげられる。

【0010】つぎに、本発明の活性酸素発生剤を用いた活性酸素発生方法は、酸素が存在する気相中において、前記気相中の酸素とポリアニリンを反応させることにより、活性酸素を発生させるという方法である。この方法において、ポリアニリンに吸着する水分量を増大させることにより活性酸素を発生させることが好ましい。また、この方法において、活性酸素を発生させた後、ポリアニリンを還元することにより活性酸素発生機能が回復することが好ましい。さらに、この方法において、ポリアニリンの酸化と還元を繰り返すことにより、活性酸素を繰り返し発生させることが好ましい。

【0011】前記活性酸素発生方法において、活性酸素を発生させた後、ポリアニリンに吸着する水分量を減少させることにより活性酸素発生機能が回復することが好ましい。また、この方法において、ポリアニリンに吸着する水分量を増減させることにより、活性酸素を繰り返し発生させることが好ましい。

【0012】つぎに、本発明の活性酸素発生装置は、本発明の活性酸素発生剤を用いることを特徴とする。前記装置は、例えば、前記活性酸素発生剤に加え、前記活性酸素発生剤を還元する手段と、前記活性酸素発生剤に酸素が存在する気体を接触させる手段とを有することが好ましい。前記還元手段としては、公知の化学的手段あるいは電気化学的手段を用いることができる。すなわち、本発明の活性酸素発生剤に対し、還元剤を用いるか、あるいは還元電流を流すことにより、ポリアニリンの還元型構造を増大させ、ふたたび活性酸素を発生させること

が可能になる。また、この装置において、水分含量が異なる空気を交互に流すことにより、ポリアニリンの水分含有量を増減させて、断続的に活性酸素を発生させてもよい。

【0013】また、前記活性酸素発生装置は、前記還元手段に加えまたはこれに代えて、本発明の活性酸素発生剤を加熱冷却または連続的に加熱する手段を有していてもよい。この装置では、例えば、本発明の活性酸素発生剤に対し加熱冷却を繰り返し、または連続的に加熱することにより、ポリアニリンの水分吸着量を増減させ、断続的に活性酸素を発生させることが可能である。

【0014】前記ポリアニリンを加熱冷却または連続的に加熱する手段は、特に制限されず、通常のヒーターや冷却装置が使用でき、例えば、ペルチェ素子等も使用できる。また、前記ポリアニリンに酸素が存在する気体を接触させる手段は、特に制限されず、例えば、ファンが使用できる。前記装置は、単独で使用してもよいが、例えば、空気清浄器、加湿器、エアコン、脱臭装置、微量有機物分解装置等に組み込んで使用してもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施形態について説明する。

【0016】本発明で用いるポリアニリンは、酸化型ポリアニリン、還元型ポリアニリンのいずれであってもよい。また、ポリアニリンは、前述のように、芳香環上の水素がアルキル基等の基で置換された誘導体であってもよい。また、ポリアニリンは、硫酸、塩酸等のプロトン酸やルイス酸によってドーブされたもの、または脱ドーブされたもののいずれも用いることができる。ポリアニリンの重合度は、特に制限がなく、例えば、前記化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)における n は、前述のように、2~1000の範囲が好ましく、特に好ましくは10~500の範囲である。

【0017】本発明で用いるポリアニリンの製造方法は、特に制限されず、従来公知の方法で製造できる。例えば、アニリンを酸化剤で重合する化学的合成法や、アニリンを電気化学的に重合する電気化学的合成法等がある。前記酸化剤としては、過硫酸塩、ルイス酸等の公知の酸化剤を使用できる。

【0018】つぎに、ポリアニリンについて、図1に基づきさらに説明する。

【0019】化学的合成法では、通常、酸性水溶液にアニリンを溶かし、それに酸化剤を加えて重合するので、図1に示すような、ドーブされた形のポリアニリン(AA)ができる。これを中和すると脱ドーブされたポリアニリン(AB)となる。これらAAとABが、通常、ポリアニリンもしくは酸化型ポリアニリンと呼ばれているものである。また、ABは、別名エメラルジンとも呼ばれ、AAはその塩である。ポリアニリン(AAまたはAB)は、左の還元された構造と右の酸化された構造がほ

は50%づつ存在するといわれている。ポリアニリンは、電気化学的還元もしくはヒドラジン等の弱い還元剤で容易に還元され、BAまたはBBとなる。BBは、別名ロイコーエメラルジンと呼ばれ、BAはその塩である。還元型ポリアニリン(BAまたはBB)は、空気中に置くと自動的に酸化されてポリアニリン(AAまたはAB)となる。ポリアニリン(AAまたはAB)は、空気中においても変化しないが、さらにつよく酸化すると活性酸素発生機能がないペリグラニン(CA)またはその塩(CB)ができる。図1において、nは、例えば、2~1000の範囲であり、好適には10~500である。

【0020】本発明において、活性酸素が発生するメカニズムは明らかでないが、気相中の酸素がポリアニリンに接触すると電子を一個受け取り、例えば、スーパーオキシドなどになると考えられ、スーパーオキシドは容易にヒドロキシラジカルに変化する。

【0021】本発明の活性酸素発生剤は、ポリアニリン単独(100%)でもよいが、この他に、例えば、活性炭やゼオライト等の粉末を配合してもよい。また、その他の添加剤としては、炭素粉末や導電性繊維があげられる。さらに、バインダーの添加等により、ポリアニリンを適宜用いやすい形態とした後使用してもよい。前記用いやすい形態としては、例えば、顆粒、フィルム、塗料等の形態がある。前記バインダーとしては、例えば、活性酸素に対し安定な無機物質系、フッ素系、炭素系、エポキシ樹脂系またはアクリル樹脂系等のバインダーを用いることができる。添加剤やその他の成分を配合する場合、ポリアニリンの含有割合は特に制限されないが、例えば、活性酸素発生剤全体に対し、1重量%以上かつ100重量%未満の範囲であり、好適には10~70重量%である。また、本発明の活性酸素発生剤の形態も特に制限されず、例えば、粉末状、ペレット状、フィルム状等であってもよい。また、例えば、本発明の活性酸素発生剤に、鉄、銅、マンガン等の遷移金属イオンを5~5000ppm加え、Fenton反応やHaber-Weiss反応を促進し、殺菌力を増加させるのも好ましい方法の一つである。本発明の活性酸素発生剤は、例えば、金属、樹脂、ガラス、木材、繊維等の基材に塗装して使用してもよく、製品等に担持させてもよい。

【0022】本発明の活性酸素発生剤において、ポリアニリンを還元する方法は特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。すなわち、化学的方法としては、水素ガスを用いて還元する方法、ヒドラジン、亜硫酸塩や亜硫酸水素塩等の還元剤による方法等を用いることができる。水素ガスを用いる場合は、例えば、ポリアニリン顆粒またはポリアニリンを表面に担持したハニカムやフィルターを加熱し、水素ガスを接触させる方法等を用いることができる。このとき、還元効率を上げるために、ポリアニリンにあらかじめ触媒を担持させてお

てもよい。還元剤を用いる場合は、例えば、前記還元剤を、水やアルコール等の溶媒に溶解し、そこにポリアニリンを浸漬する方法等を用いることができる。

【0023】また、電圧を外部からかけて還元電流を流す方法等の電気化学的方法も用いることができ、例えば、図2のような装置を用いることができる。図2

(A)は前記装置の斜視図、図2(B)は断面図である。陰極2の表面には、ポリアニリン含有層1を担持させる。陰極2と陽極4の間には隔膜3を配置する。必要に応じ、陰極2と隔膜3の間に、電気伝導性を有する板(図示せず)を配置してもよい。この装置を、酸素の存在する気相中に配置し、外部電源を用いて電流を流すことにより、連続的に活性酸素を発生させることができる。この方法では、ポリアニリンの電位を標準カロメル電極(または飽和カロメル電極、SCE)に対し、例えば-0.8~-0.3V、好ましくは-0.5~0Vに保つ。前記ポリアニリン含有層の作成方法としては、例えば、電解重合法による製膜法、または、ポリアニリンをN-メチルピロリドン等の溶媒に混合した液もしくは前記ポリアニリン粉末を含有する塗料を材料表面に塗布する方法等がある。この場合の塗布対象材料として好適に用いられるものには、例えば、フィルム、紙、布等がある。前記塗料は、高分子電解質、特にフッ素系高分子電解質や、木炭インク等を含んでいてもよい。また、ポリアニリンの電気伝導性を向上させるため、あらかじめカーボン等の電気伝導性の高い物質を混入させておいてもよい。前記ポリアニリン含有層は、高吸湿性、細菌を引き寄せる性質等を持つことが好ましい。また、前記隔膜に好適に用いられる材質としては、例えば、イオン伝導性膜またはフィルム、紙もしくは布等を少量の水で濡らしたものがあ。前記イオン伝導性膜を用いる場合は、イオンの偏在化を防ぐために、断続的に電流を流すことが好ましい。

【0024】本発明の活性酸素発生剤において、ポリアニリンの吸着水分量を増減する方法は、特に制限されず、例えば、前記活性酸素発生剤を加熱冷却または連続的に加熱する方法、周囲温度を変化させる方法等がある。例えば、前記活性酸素発生剤をカラムに詰め、加熱したり乾燥した空気を流す等して乾燥させたのち、例えば、そのカラムに悪臭を有する気体を流せば悪臭を消去できる。また、壁や配管などに前記活性酸素発生剤を塗装などにより担持させ、もしくは前記活性酸素発生剤を塗装した布、シート、板もしくはフィルム等を放置しておけば、自然な空気の温度や湿度の変化によっても活性酸素が発生する。また、フィルムにグラファイト粉末をコーティングし、その上に前記活性酸素発生剤をコーティングし、前記グラファイト層に電流を断続的に流して加熱冷却を繰り返すかまたは連続的に加熱しても活性酸素が発生する。この場合の加熱温度は、例えば30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0025】本発明において、酸素が存在する気相は、特に制限されず、例えば、空気があげられる。また、気相中の酸素量も特に制限されないが、酸素分子として存在する場合、例えば、5～50%の範囲である。気相中の水分量も特に制限されないが、例えば相対湿度で5～100%、好ましくは20～100%の範囲である。活性酸素を効率良く発生させるために、本発明の活性酸素発生剤に対し、空気等の酸素が存在する気体を吹き付けることが好ましい。

【0026】本発明の活性酸素発生剤は、各種殺菌、脱臭および微量成分の分解等の用途に好適に用いることができ、例えば、硫黄化合物、アルデヒド類、エチレングス、トルエンガスおよび環境ホルモン等の分解に用いることができる。例えば、金属やプラスチックの板またはタイル等に本発明の活性酸素発生剤を塗布することにより、表面の汚れや臭気の原因を防止することができる。また、酸化チタン光触媒に混ぜて使うと、光のあるなしにかかわらず効果を発揮し、例えば、光のあたりにくい場所の汚れ防止や抗菌等に使用することができる。本発明において、気相中の各種殺菌、脱臭および微量成分の分解のメカニズムは、次のように推定される。湿気を持つ空気が本発明の活性酸素発生剤に接触することにより、スーパーオキシドなどの活性酸素が発生し、これを溶解した超微細な水滴（通常1 μ m以下）が発生し、空気中に放出され、それが空気中の細菌、臭気成分、水溶性ガス等を取り込んで、殺菌や分解等を行うと考えられる。また、この活性酸素を溶解した微細水滴は、食品の腐敗を遅らせ、花の鮮度を維持し、ストレスを解消し人体の健康促進にも役立つことが期待できる。この水滴は、表面張力が小さいために植物等の生体に浸透しやすい。また、スーパーオキシドは、マイナスイオンを持つ分子であり、酸性を弱アルカリ性に戻す効果がある。

【0027】

【実施例】つぎに、本発明の実施例について説明する。

【0028】（実施例1）1℃に冷却したアンモニウムペルオキシジスルファート183.4gを含む1 \times 10⁻³mol/m³塩酸（または硫酸）水溶液800mlを、同じく1℃に冷却したアニリン74.4gを含む1 \times 10⁻³mol/m³塩酸（または硫酸）水溶液1200ml中に、窒素雰囲気下で攪拌しながら1分以上かけて加えた。その後、5℃にて1.5時間攪拌し、反応させた。反応後、沈殿を濾別し、これを1 \times 10⁻³mol/m³塩酸（または硫酸）で洗浄し、ドーパント率（プロトン化率）42%のポリアニリン（粉末状）を得た。このポリアニリン粉末を、常法により、常温で加圧成形し、ペレット状にした。

【0029】また、前記ポリアニリン粉末を1%炭酸ナトリウム水溶液に懸濁させ、pHを8以上に保ちながら15時間攪拌した後、1%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥してドーパント率0%のポリアニリン（粉末）

を得た。このポリアニリン粉末を、前述と同様に、常法により、常温で加圧成形し、ペレット状にした。

【0030】前記2種類のポリアニリンペレット各5ミリモルを、五酸化リンを入れたデシケータ中に長時間放置して完全に乾燥し、完全乾燥ペレットを調製した。また、前記2種類のポリアニリンペレット各5ミリモルを湿度65%の空气中に放置し、湿度65%ペレットを調製した。そして、前記各ペレットを湿度100%の空气中に放置し、活性酸素の発生を過酸化水素の測定により調べた。これは、2分子のスーパーオキシドの不均化反応により1分子の過酸化水素が生成するという原理に基づくものである。また、過酸化水素の定量は、電気化学的方法により行った。具体的には、8本のマイクロホール電極（K. Morita and Y. Shimizu, Anal. Chem., 61, 159 (1989)）を同時に用いて測定し、定電位で測定する場合は、-0.6Vでの水への還元電流値と、+0.9Vでの酸素への酸化電流値の両値の絶対値の平均値を用いた。この結果、過酸化水素の発生量は、完全乾燥ペレットでは4.4マイクロモル、湿度65%ペレットでは1.1マイクロモルであった。さらに、この結果から、乾燥したポリアニリン5ミリモルを湿度65%の空气中に放置すると、約7マイクロモルのスーパーオキシドが発生するとの計算結果が得られる。

【0031】前記2種類の完全乾燥ペレット（ドーパント率42%、ドーパント率0%）を、それぞれ別個のカラムに詰め、カラムの一端に空気取り入れ口を設け、カラムの他端に空気出口を設けた。これらのカラムに、たばこの煙や養鶏場の臭気を通したところ、悪臭が完全に消失した。

【0032】（実施例2）実施例1で調製した2種類のポリアニリン粉末（ドーパント率42%、ドーパント率0%）各10ミリモルを、温度60℃のオープン中に120分間放置した後、湿度65%の条件で室温まで冷却し、ついで湿度100%の空气中に放置し、この時の活性酸素の発生を実施例1と同様にして調べた。その結果、過酸化水素の発生量は約3マイクロモルであった。また、オープンでの乾燥に代えて、室温での風乾を行っても、同様の活性酸素発生を示した。また、これらの実験を繰り返したところ、その再現性が良かった。これらの結果から、常法で乾燥したポリアニリン10ミリモルを湿度100%の空气中に放置すると、約6マイクロモルのスーパーオキシドが発生することが分かる。

【0033】（実施例3）実施例1で調製した2種類のポリアニリン粉末の混合物にケイ素系無機バインダーを加え、120℃で30分間加熱することにより、ポリアニリンを70%含む（他に、SiやNa等の元素を含む）、粒子径0.7～2.0mmの顆粒を調製した。この顆粒10gを孔の空いたプラスチック製ボールに入れ、微の発生で微臭くなった押し入れのなかに放置した

ところ、数日で微臭さがなくなった。また、2種類のポリアニリン粉末を用いる代わりに、ドーパント率0%のポリアニリン粉末のみを単独で用いても、同様の効果が得られた。

【0034】(実施例4) 空気清浄器の熱交換器の放熱板に、N-メチルピロリドンに溶解したポリアニリン(実施例1で調製した2種類のポリアニリン粉末)を塗布し、ポリアニリンを担持させた。この空気清浄器に断続的に繰り返し乾燥空気を流したところ、空気清浄効果が増大した。また、2種類のポリアニリン粉末を用いる代わりに、ドーパント率0%のポリアニリン粉末のみを単独で用いても、同様の効果が得られた。

【0035】(実施例5) 2種類のポリアニリン粉末を用いる代わりにドーパント率0%のポリアニリン粉末のみを単独で用いる以外は実施例3と同様にして、ポリアニリンを含む顆粒を調製した。この顆粒5gをカラムに充填し、80℃に加熱し、その中に、ホルムアルデヒド濃度40ppmの空気4Lを、流速1L/minで循環させた。3時間後、前記空気中のホルムアルデヒド濃度は5ppmに低下していた。また、比較例として、ポリアニリン粉末を活性炭に代えて前記と同様の実験を行ったところ、ホルムアルデヒド濃度の低下は認められなかった。さらに、温度を室温に変えて、ポリアニリン粉末および活性炭でそれぞれ前記と同様の実験を行った。この場合は、活性炭でもポリアニリンの約半分の速度でホルムアルデヒド濃度の低下が認められたが、それは吸着によるものと推定される。

【0036】(実施例6) 実施例5で調製した顆粒であり、実施例5より過度の使用により効果の落ちた顆粒を、メタノール500mLに浸し、そこにポリアニリン量の10倍当量のヒドラジン-水を加え、一夜放置して還元した。前記還元されたポリアニリン20gをカラムに充填し、そこに、硫化水素濃度0.5ppmの空気を流速1L/minで60分透過させたところ、カラム出口からは硫化水素の流出が認められなかった。硫化水素に代えてメチルメルカプタンまたは硫化ジメチルを用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0037】(実施例7) ポリアニリン含有率が57%であり、カーボン含有率が6%であり、さらに塩化鉄1%を含み、粒子径が0.7~2.4mmであること以外は実施例5と同様にして顆粒を調製した。この顆粒10gを、120℃で120分間加熱した後、無水リン酸を入れたデシケータ中で乾燥した。前記顆粒をカラムに詰め、そのカラム出口に菌を採取する簡易シートを設置した。前記カラムに、室内空気を5L/minの流速で30分間流し、その後、前記簡易シートの付着物を定法により寒天培養したが、コロニーの発生は認められなかった。なお、前記カラムを通さない室内空気について、同様に寒天培養を行った場合のコロニー数は15であつた。

【0038】(実施例8) 図2に示す装置を作製した。まず、実施例1で調整したドーパント率0%のポリアニリンの粉末を15重量%、エポキシ樹脂(油化シェル社製、商品名エビコート1001)を45重量%、電気伝導性カーボンを40重量%含んだ塗料を作製した。この塗料を、面積70cm²のステンレス板の全面に塗布することにより、ポリアニリン含有層1を担持させ、これを陰極2とした。つぎに、食塩0.1重量%および寒天0.15重量%を含む水溶液を作製し、これをゲル化させ、2mmの厚さに切削し、隔膜3とした。さらに、白金を全表面に薄く担持させたチタン板を用意し、陽極4とした。そして、同図に示すように、陰極2と陽極4とを、隔膜3を介して積層し、さらに、前記両電極2、4と電源とを接続した。この装置を20個平行に並べ、それぞれの両電極間に2Vの電圧を一秒間隔で断続的にかけながら、その間に、実施例7と同様の室内空気を1.5L/minの流速で4時間流した。また、これに先立ち、前記空気の流出側に、実施例7と同様の簡易シートを設置しておき、空気を流した後、実施例7と同様に寒天培養を行ったところ、コロニーの発生は認められなかった。

【0039】(実施例9) 実施例8と同様の装置一個を、内容積700mLのガラス容器に入れ、イオン伝導材料2の内部に、表面に塩化銀を析出させた銀棒(図示せず)を挿入し、SCEとした。つぎに、前記ガラス容器内にアセトアルデヒド5μLを封入し、陰極電位がSCEに対し-0.4Vとなるように、陰極に電圧を印加した。最初750ppmであったアセトアルデヒド濃度が、1日後には0ppmとなった。

【0040】(実施例10) まず、白金を全表面に薄く担持させたチタン板(実施例8で用いたチタン板と同様の物)を用意し、これを用いて、長さ100mm、幅60mm、深さ10mmの、上面の空いた箱を作製した。つぎに、実施例8と同様の方法で、ポリアニリンを担持させた陰極を作製した。この陰極を2枚、前記箱の側面に接触させ固定した。さらに、この箱の中に、電解液(0.5mol/L硫酸ナトリウム水溶液)を入れ、その中に、ミリポアフィルターで包んだ陽極およびSCEを挿入し、前記陰極および陽極を、電源と接続した。この装置を、内容積700mLのガラス容器の中に入れ、さらに、前記ガラス容器内にアセトアルデヒド5μLを封入し、陰極電位がSCEに対し-0.4Vとなるように、陰極に電圧を印加した。最初700ppmであったアセトアルデヒド濃度が、1日後には0ppmとなった。

【0041】

【発明の効果】 以上のように、本発明の活性酸素発生剤は、酸素が存在する気相中において、活性酸素を発生させることができ、従来の光触媒等のように、光を必要とすることもない。したがって、本発明の活性酸素発生剤

を使用すれば、特別の装置や設備を必要とすることなく、殺菌や脱臭等を低コストで簡単に行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリアニリンの酸化および還元の変化を示す説明図である。

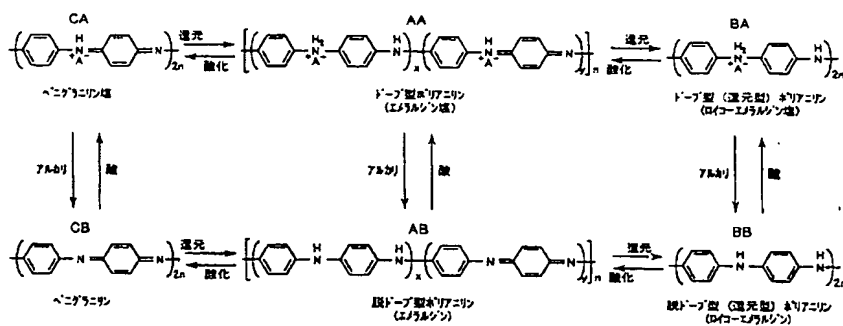
【図2】本発明の装置の一実施例を示す図であり、

(A)は斜視図であり、(B)は断面図である。

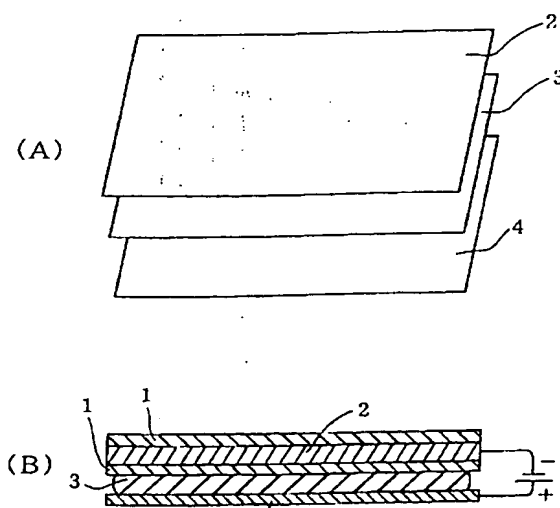
【符号の説明】

- 1 ポリアニリン含有層
- 2 陰極
- 3 隔膜
- 4 陽極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB04 BB05 BB08
CC04 CC05 CC13 CC15 HH05
JJ04 KK08 LL04 LL06 MM18
NN01 NN22 QQ12
4D002 AA32 AB02 AC10 BA05 CA07
CA20 DA70
4G042 BA01 BB02 BC06
4II011 AA02 BB18 BB19 DE14 DG03
DH08 DH29